

DOCKET NO.: 259120US0PCT

10/509871

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Shahram MIHAN, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/03691

INTERNATIONAL FILING DATE: April 9, 2003

FOR: METHOD FOR OLIGOMERIZING OLEFINS

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 15 754.5	10 April 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/03691. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



\_\_\_\_\_  
Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

REC'D. 23 JUN 2003

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 15 754.5

**Anmeldetag:** 10. April 2002

**Anmelder/Inhaber:** BASF AG, Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen

**IPC:** C 07 C, B 01 J

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 16. April 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident  
im Auftrag

  
Agurks

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen****Beschreibung****5**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen, bei dem man ein Olefin mit einem Katalysatorsystem in Kontakt bringt, das wenigstens einen Übergangsmetallkomplex mit einem mehrzähligen Komplexliganden und ein Alkylalumoxan umfasst.

Olefin-Oligomere mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen haben große wirtschaftliche Bedeutung als Comonomere für Kunststoffe oder als Vorprodukte für Oxoalkohole, die ihrerseits Bestandteil von Tensiden und Weichmachern für Kunststoffe sind. Verfahren zur Oligomerisierung niederer Olefine, die z. B. Steamcrackern entstammen, kommt somit eine zentrale Bedeutung in der Herstellung von Produkten des täglichen Bedarfs zu.

20 Die WO 00/58319 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Oligomeren von Olefinen unter Verwendung eines Oligomerisierungs-katalysators, der aus einer Chromverbindung und einem 1,3,5-Triaza-cyclohexan sowie einem aktivierenden Zusatzstoff, wie einem Alkylalumoxan, erhältlich ist.

**25**

Die EP-A-0 537 609 beschreibt die Oligomerisierung von Ethen in Gegenwart eines Katalysators, der einen Chromkomplex mit einem mehrzähligen Komplexliganden und ein Alkylalumoxan umfasst.

30 Obgleich der Mechanismus der Olefin-Oligomerisierung an Übergangsmetallkomplexen nicht völlig geklärt ist, wird davon ausgegangen, dass bei der so genannten "Aktivierung" des Übergangsmetallkomplexes mit dem Alkylalumoxan eine Liganden-Austauschreaktion zwischen einem abstrahierbaren Liganden des Komplexes und der Alkylgruppe des Alkylalumoxans stattfindet. Es bildet sich eine katalytisch aktive Spezies, die schrittweise Olefinmoleküle anlagert. In der Koordinationssphäre des Übergangsmetallkomplexes reagieren die Olefinmoleküle zu einem Oligomeren. Durch Freisetzung des Oligomeren wird die katalytisch aktive Spezies regeneriert. Selbst bei weitgehendem Ausschluss von Verunreinigungen kommt die katalytische Aktivität des Katalysatorsystems allerdings nach einiger Zeit zum Erliegen. In der Regel wird das Katalysatorsystem dann verworfen.

**45**

NAE 325/2001 Wo/119 10.04.2002

## 2

Das Alkylalumoxan wird meist in einem großen Überschuss, bezogen auf den Übergangsmetallkomplex, eingesetzt, um eine ausreichende Aktivierung zu erzielen. Der damit verbundene hohe Verbrauch an Alkylalumoxan stellt daher einen erheblichen Kostenfaktor für 5 derartige Olefin-Oligomerisierungsverfahren dar.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen bereitzustellen, bei dem man ein Olefin mit einem Katalysatorsystem in Kontakt bringt, das einen 10 Übergangsmetallkomplex und ein Alkylalumoxan umfasst, wobei das Verfahren eine optimale Ausnutzung des Alkylalumoxans gestattet.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen, bei dem man ein Olefin mit einem 15 Katalysatorsystem in Kontakt bringt, das

- a) wenigstens einen Übergangsmetallkomplex mit einem mehrzähnigen Komplexliganden und

20

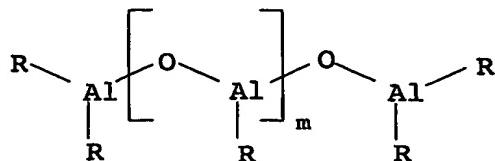
- b) ein Alkylalumoxan in solchen Mengen umfasst, dass das molare Verhältnis von Aluminium:Übergangsmetall mehr als 10 beträgt, wobei man zumindest einen Teil der Menge des Übergangsmetall- 25 komplexes im Verlauf der Oligomerisierung kontinuierlich oder portionsweise hinzufügt.

30 Geeignete Alkylalumoxane sind beispielsweise bekannt aus der DE-A-3 007 725, wobei ihre Strukturen weitgehend unaufgeklärt sind. Es handelt sich um Produkte der vorsichtigen partiellen Hydrolyse von Aluminiumalkylen. Diese Produkte liegen offenbar nicht rein vor, sondern als Gemische von offenkettigen und zyklischen 35 Strukturen des Typs Ia und Ib, die miteinander vermutlich in dynamischem Gleichgewicht stehen.

40

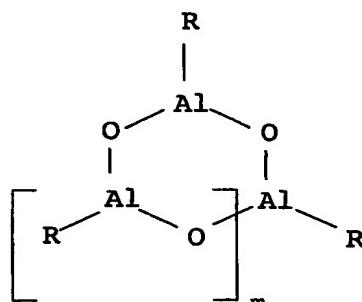
45

5



10

Ia



Ib

In den Formeln Ia und Ib sind die Gruppen R gleich oder  
 15 verschieden und stehen unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl,  
 wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl,  
 sec-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, sec-Pentyl,  
 neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, i-Amyl, n-Hexyl, i-Hexyl,  
 sec-Hexyl, n-Heptyl, i-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl und  
 20 n-Dodecyl; bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl,  
 i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl,  
 i-Pentyl, sec-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, i-Amyl,  
 n-Hexyl, i-Hexyl. Methylalumoxan ist besonders bevorzugt. m ist  
 25 eine ganze Zahl von 0 bis 40, vorzugsweise 0 bis 25 und  
 insbesondere 0 bis 22.

In der Literatur werden auch käfigartige Strukturen für Alumoxane diskutiert (vgl. *Organometallics* 1996, 15, S. 2213-26; *Makromol. Symp.* 1995, 97 S. 15-25).

30

Ihre Eignung für die Zwecke der vorliegenden Erfindung erfüllen die Alkylalumoxane unabhängig von ihrer strukturellen Beschaffenheit.

35

Bei dem Übergangsmetallkomplex kann es sich um einen beliebigen Komplex handeln, der - nach Aktivierung - zur Oligomerisierung von Olefinen fähig ist. Geeignete derartige Katalysatoren sind in "Frontiers in metal-catalyzed Polymerization", Chem. Rev. April 2000, Vol. 100 Nr. 4, S. 1167-1645 beschrieben. Das Übergangsmetall in bevorzugten Komplexen ist unter Chrom, Vanadium, Tantal und Titan ausgewählt.

Geeignete Übergangsmetallkomplexe können durch die Formel LMeX<sub>k</sub> dargestellt werden, worin Me für ein Übergangsmetall, vorzugsweise Cr, V oder Ti, steht, L für einen mehrzähnigen Komplexli-

ganden, X für gleiche oder verschiedene Anionen steht, und k für 2 oder 3 steht.

Der mehrzähnige Komplexligand besetzt vorzugsweise drei benachbarte Koordinationsstellen des oktaedrisch koordinierten Metallatoms. Stickstoffhaltige mehrzähnige Komplexliganden sind bevorzugt. Besonders bevorzugt sind cyclische Polyaminliganden, insbesondere solche, die ein 1,3,5-Triazacyclohexan- oder ein 1,4,7-Triazacyclononangerüst umfassen.

10

Geeignete Komplexliganden mit einem 1,3,5-Triazacyclohexangerüst sind in der WO 00/58319 beschrieben, auf deren Offenbarung verwiesen wird. Darunter sind solche 1,3,5-Triazacyclohexane bevorzugt, deren Stickstoffatome unabhängig voneinander durch gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Arylalkyl substituiert sind, z. B. durch Methyl, Ethyl, N,N-dimethylaminoethyl, n-Propyl, n-Butyl, tert-Butyl, Hexyl, Octyl, Dodecyl, 1,1-Dimethyldodecyl oder 1-Phenylethyl.

20 Bevorzugte 1,3,5-Triazacyclohexane sind

1,3,5-Tri-tert-butyl-1,3,5-Triazacyclohexan,

1,3,5-Triethyl-1,3,5-Triazacyclohexan,

1,3,5-Tris[(1-phenylethyl)]-1,3,5-triazacyclohexan,

1,3,5-Tris-[(1,1-dimethyl)dodecyl]-1,3,5-triazacyclohexan und

25 1,3-Di-n-dodecyl-5-[2-(N,N-dimethylamino)ethyl]-1,3,5-triazacyclohexan sowie besonders bevorzugt

1,3,5-Tri-n-octyl-1,3,5-triazacyclohexan,

1,3,5-Tri-n-dodecyl-1,3,5-triazacyclohexan,

1,3,5-Tribenzyl-1,3,5-triazacyclohexan,

30 1,3,5-Tris-(2-ethylhexyl)-1,3,5-triazacyclohexan,

1,3,5-Tris(2-n-propylheptyl)-1,3,5-triazacyclohexan.

Geeignete 1,4,7-Triazacyclononane können an den Stickstoffatomen durch Substituenten wie den vorstehend aufgeführten substituiert sein. 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonanon ist käuflich.

Alternative mehrzähnige Komplexliganden sind Cyclopentadienylanionen der Formel C<sub>5</sub>H<sub>(5-u)</sub>R<sub>u</sub> und deren benzanellierten Derivate, worin n für eine ganze Zahl von 0 bis 5 und R für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, 40 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>-Aralkyl, R<sup>1</sup><sub>2</sub>P-X- oder R<sup>1</sup><sub>2</sub>N-X- steht, wobei R<sup>1</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl und X für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen steht. Vorzugsweise steht n für 1.

Geeignete Cyclopentadienylliganden sind z. B.

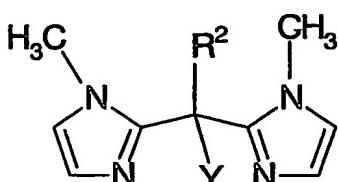
2-Di(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)phosphinoethylcyclopentadienyl,45 3-Di(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)phosphinopropylcyclopentadienyl,2-Di(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)aminoethylcyclopentadienyl,

t-Butylcyclopentadienyl oder 2-Phenylprop-2-ylcyclopentadienyl.

Weitere alternative mehrzähnige Komplexliganden sind  
Bis(N-methylimidazol-2-yl)-Verbindungen der Formel

5

10



worin R<sup>2</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy steht und  
15 Y für N-Methylimidazol-2-yl, R<sup>1</sup><sub>2</sub>P-X- oder R<sup>1</sup><sub>2</sub>N-X- steht, wobei R<sup>1</sup>  
für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl und X für  
C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen steht.

Geeignete Anionen X sind insbesondere Halogen, wie Fluor, Brom,  
20 Jod und insbesondere Chlor; Tosylat, Triflat, Tetrafluoroborat,  
Hexafluorophosphat, Hexafluoroantimonat, Tetraphenylborat; C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-  
Carboxylat, wie Acetat, Butyrat, Neopentanoat, Laurat, Stearat  
oder 2-Ethylhexanoat.

25 Die Übergangsmetallkomplexe sind nach dem Fachmann bekannten Me-  
thoden oder analog zu diesen erhältlich (vgl. etwa W. A. Herr-  
mann, A. Salzer: "Synthetic Methods of Organometallic and Inorga-  
nic Chemistry", Thieme Verlag, Stuttgart 1996). Geeignete Kom-  
plexe sind in der WO 00/58319 der EP-A-0 537 609, Rüther, T. et  
30 al., Organometallics 2001, 20, S. 1247-1250; Döhring A. et al.,  
Organometallics 2001, 20, S. 2234-2245 und Deckers P. J. W. et  
al., Angew. Chem. 2001, 113, Nr. 13, S. 2584-2587 beschrieben.

Der Übergangsmetallkomplex und das Alkylalumoxan werden in sol-  
chen Mengen eingesetzt, dass sich ein molares Verhältnis von Alu-  
minium:Übergangsmetall von mehr als 10, z. B. 10 bis 10000, vor-  
zugsweise 10 bis 500 einstellt. Erfindungsgemäß wird wenigstens  
ein Teil der eingesetzten Menge des Übergangsmetallkomplexes kon-  
tinuierlich oder portionsweise im Verlauf der Oligomerisierung  
40 hinzugefügt, d. h. nachdem Olefin, Alkylalumoxan und eine Teil-  
menge des Komplexes unter Bedingungen in Kontakt gebracht wurden,  
unter denen eine Oligomerisierung des Olefins abläuft. In der Re-  
gel wird die gesamte Menge Alkylalumoxan und eine Teilmenge des  
Komplexes in situ unmittelbar vor dem Einsatz in der Oligomeri-  
45 sierungsreaktion kombiniert. Das zu oligomerisierende Olefin kann  
ebenfalls mit vorgelegt werden und/oder zu den vereinigten Kata-  
lysatorkomponenten kontinuierlich oder portionsweise hinzugefügt

werden. Alternativ kann man das Alumoxan und das Olefin vorlegen und die erste Teilmenge des Übergangsmetallkomplexes hinzufügen.

Im Verlauf der Oligomerisierung, zweckmäßigerweise wenn die Aktivität des Katalysatorsystems merklich schlechter wird, kann eine weitere Teilmenge des Übergangsmetallkomplexes zum polymerisierenden System hinzugefügt werden. Dieser Vorgang kann beliebig oft wiederholt werden, solange die insgesamt im Reaktionssystem befindliche Menge Übergangsmetallkomplex, d. h. die Summe aus vorgelegten und hinzugefügten Teilmengen, und die Menge an Alkylalumoxan ein molares Verhältnis Aluminium:Übergangsmetall von mehr als 10 ergeben.

In einer bevorzugten Ausführungsform legt man eine Teilmenge des Übergangsmetallkomplexes zusammen mit dem Alkylalumoxan vor und erniedrigt das molare Verhältnis Aluminium:Übergangsmetall durch Zugabe wenigstens einer weiteren Teilmenge des Übergangsmetallkomplexes im Verlauf der Oligomerisierung auf weniger als die Hälfte des anfänglichen Wertes. Das anfängliche molare Verhältnis Aluminium:Übergangsmetall beträgt zweckmäßigerweise mehr als 100, vorzugsweise mehr als 200, insbesondere mehr als 300. Anstelle einer portionsweisen Zugabe des Chromkomplexes kann man den Übergangsmetallkomplex auch während der Oligomerisierung kontinuierlich zudosieren, um beispielsweise eine hohe Katalysatoraktivität über einen längeren Zeitraum zu erhalten.

Durch die erfindungsgemäße Verfahrensführung ist es möglich, bei einer gegebenen eingesetzten Menge an Alumoxan eine deutlich höhere Ausbeute an Olefinoligomer zu erhalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren erfolgt in der Regel in flüssiger Phase in einem Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel sind dabei aprotische Lösungsmittel, z. B. aliphatische gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Butan, Pentan, 3-Methylpentan, Hexan, Heptan, 2-Methylhexan, Octan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, 2,2,4-Trimethylpentan, Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlorethan; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylool, Ethylbenzol, Mesitylen, Tetralin oder die unter Reaktionsbedingungen flüssigen oligomeren Reaktionsprodukte, wie 1-Hexen selbst eingesetzt werden. Diese Lösungsmittel können entweder einzeln oder als Gemisch verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Oligomerisierung, insbesondere der selektiven Trimerisierung, von Ethen. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich außerdem zur Oligomerisierung, insbesondere der selektiven Trimerisierung von  $\alpha$ -Olefinen mit wenigstens drei, z. B. drei bis zwölf Kohlenstoffatomen, wie 1-Pro-

pen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Decen. Als Olefin eignet sich insbesondere 1-Buten, gegebenenfalls im Gemisch mit seinen Isomeren, wie sie etwa im Raffinat II vorliegen.

- 5 Wegen der Hydrolyseneigung des Alkylalumoxans wird das erfundungsgemäße Verfahren in der Regel unter weitgehendem Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Vorzugsweise arbeitet man unter Schutzgas. Als Schutzgase können alle unter Reaktionsbedingungen chemisch inerten Gase, wie Stickstoff oder Argon, verwendet werden. Daneben kann das umzusetzende Olefin selbst die Funktion des Schutzgases übernehmen, sofern es unter den Reaktionsbedingungen einen hinreichend hohen Dampfdruck hat.

Die Oligomerisierung wird vorzugsweise bei einer Temperatur im  
15 Bereich von 0 bis 120 und insbesondere 25 bis 110 °C durchgeführt. Sie erfolgt bei einem Druck von Umgebungsdruck bis 120 bar.

Nach beendeter Umsetzung wird das Katalysatorsystem in der Regel desaktiviert. Als Desaktivator eignet sich beispielsweise Wasser,  
20 das gegebenenfalls angesäuert ist, oder niedere Alkohole. Die Produkte der Oligomerisierung werden zweckmäßigerweise destillativ gereinigt. Nicht umgesetztes Ausgangsmaterial kann zurückgewonnen und in die Umsetzung zurückgeführt werden.

- 25 Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher veranschaulicht.

#### Beispiel

- 30 In einem mit Kontaktthermometer, Rührer, Heizpilz und Gaseinleitungsrohr versehenen Ein-Liter-Vierhalskolben wurde unter einer Argonatmosphäre 42,1 µmol [(1,3,5-Tris-n-dodecyl-1,3,5-triazacyclohexan)CrCl<sub>3</sub>] in 250 ml Toluol bei 40 °C vorgelegt. Die Lösung wurde mit Buten gesättigt. Dann setzte man 14,74 mmol Methylalumoxan (MAO), entsprechend einem Molverhältnis Aluminium:Chrom von 350 (in Form einer 1,6 M Lösung in Toluol) zu. Durch die nach der Zugabe des MAO erhaltene hellgrün/gelbe Lösung wurde 1-Buten geleitet. Nach einer Stunde fügte man weitere 40,2 µmol Chromkomplex hinzu, so dass das Molverhältnis Aluminium:Chrom nun 180 betrug. Nach einer weiteren Stunde wurden nochmals 40,5 µmol Chromkomplex hinzugefügt und das Molverhältnis Aluminium:Chrom betrug dann 120. Nach insgesamt 3 Stunden wurde die Reaktion durch Zufügung von 15 ml konzentrierter Salzsäure in 50 ml Methanol beendet und die Reaktionsmischung noch 15 Minuten nachgerührt. Danach wurden 250 ml Methanol zugegeben und weitere 15 Minuten gerührt. Das Produkt wurde dreimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Ausbeute an Dodecen wurde gaschromatogra-

8

phisch aus der so erhaltenen Lösung bestimmt. Es wurden insgesamt 25,8 g Dodecen gebildet.

Vergleichsbeispiel

5

In einem mit Kontaktthermometer, Rührer, Heizpilz und Gaseinleitungsrohr versehenen Ein-Liter-Vierhalskolben wurden 40,9 µmol [(1,3,5-Tris-n-dodecyl-1,3,5-triazacyclohexan)CrCl<sub>3</sub>] in 250 ml Toluol bei 40 °C vorgelegt. Die Lösung wurde mit Buten gesättigt.

10 Danach setzte man 14,32 mmol MAO, entsprechend einem Molverhältnis Aluminium:Chrom von 350 (in Form einer 1,6 M Lösung in Toluol) zu. Durch die Lösung wurde 1-Buten geleitet. Nach einer Stunde nahm die Dodecen-Produktion deutlich ab. Die Aufarbeitung erfolgte wie im vorstehenden Beispiel beschrieben. Es wurden  
15 10,2 g Dodecen erhalten.

119/mm/sg

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen, bei dem man ein  
5 Olefin mit einem Katalysatorsystem in Kontakt bringt, das
  - a) wenigstens einen Übergangsmetallkomplex mit einem mehr-zähnigen Komplexliganden und
  - 10 b) ein Alkylalumoxan in solchen Mengen umfasst, dass das molare Verhältnis von Aluminium:Übergangsmetall mehr als 10 beträgt,dadurch gekennzeichnet, dass man zumindest einen Teil der  
15 Menge des Übergangsmetallkomplexes im Verlauf der Oligomerisierung kontinuierlich oder portionsweise hinzufügt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Teilmenge des Übergangsmetallkomplexes zusammen mit dem  
20 Alkylalumoxan vorlegt und durch Zugabe wenigstens einer weiteren Teilmenge des Übergangsmetallkomplexes das molare Verhältnis Aluminium:Übergangsmetall auf weniger als die Hälfte des anfänglichen Wertes erniedrigt.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das anfängliche molare Verhältnis Aluminium:Übergangsmetall mehr als 100 beträgt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch  
30 gekennzeichnet, dass es sich bei dem Übergangsmetall um Chrom handelt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch  
35 gekennzeichnet, dass es sich bei dem Komplexliganden um einen mehrzähnigen stickstoffhaltigen Komplexliganden handelt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Komplexligand ein 1,3,5-Triazacyclohexan- oder ein  
40 1,4,7-Triazacyclonanonan-Gerüst umfasst.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch  
45 gekennzeichnet, dass das Alkylalumoxan Methylalumoxan ist.

119/mm/sg

45

NAE 325/2001 WO/119 10.04.2001

M/42440

**Zusammenfassung**

Beschrieben wird ein Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen,  
5 bei dem man ein Olefin mit einem Katalysatorsystem in Kontakt  
bringt, das a) wenigstens einen Übergangsmetallkomplex mit einem  
mehrzähligen Komplexliganden und b) ein Alkylalumoxan in solchen  
Mengen umfasst, dass das molare Verhältnis von Aluminium:Über-  
gangsmetall mehr als 10 beträgt, wobei man zumindest einen Teil  
10 der Menge des Übergangskomplexes im Verlauf der Oligomerisierung  
kontinuierlich oder portionsweise hinzufügt. Das Verfahren ge-  
stattet die Herstellung größerer Mengen an Olefin-Oligomeren bei  
gegebener Menge an Alkylalumoxan.

15

20

25

30

35

40

45